

Searching PAJ

1/2 ページ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

3

(11)Publication number : 11-109620

(43)Date of publication of application : 23.04.1999

(51)Int.Cl.

G03F	7/022
C08G	69/32
C08K	5/13
C08K	5/23
C08L	77/06
G03F	7/037
G03F	7/075
H01L	21/027

(21)Application number : 10-217692

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.1998

(72)Inventor : MAKABE HIROAKI

TAKEDA NAOJI

BANBA TOSHIO

HIRANO TAKASHI

(30)Priority

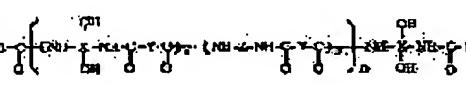
Priority number : 09214243 Priority date : 08.08.1997 Priority country : JP

(54) POSITIVE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive resin compsn. having high sensitivity, capable of obtaining a pattern with a high rate of a residual film and excellent in adhesion to a sealing resin by composing the resin of specified polyamide, a photosensitive diazoquinone compd. and a specified phenol compd.

SOLUTION: A photosensitive resin compsn. consists of 100 pts.wt. polyamide represented by formula I, 1-100 pts.wt. a photosensitive diazoquinone compd. and 1-30 pts.wt. a phenol compd. represented by formula II. In the formula I, X is a tetravalent cyclic compd. group, Y is a divalent cyclic compd. group, Z is -R₁Si(R₃)(R₄)-O-Si(R₃)(R₄)-R₂- (each of R₁ and R₂ is a divalent org. group and each of R₃ and R₄ is a monovalent org. group) E is an alkenyl group or an aliphatic or a cyclic compd. group having the alkenyl group, each of a, b is a molar fraction, a+b=100 mol.%, (a) is 60.0-100.0 mol.%, (b) is 0-40.0 mol.% and (n) is 2-500. In the formula II, R₅ and R₆ are each an H atom or a alkyl group and R₇-R₁₀ are each an H atom, a halogen atom, an alkyl group or the like.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

Searching PAJ

2/2 ページ

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-109620

(43)公開日 平成11年(1999)4月23日

(51)Int.Cl°

G 0 3 F 7/022
C 0 8 G 69/32
C 0 8 K 5/13
5/23
C 0 8 L 77/06

類別記号

F I

G 0 3 F 7/022
C 0 8 G 69/32
C 0 8 K 5/13
5/23
C 0 8 L 77/06

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L. (全25頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-217692

(22)出願日

平成10年(1998)7月31日

(31)優先権主張番号

特願平9-214243

(32)優先日

平9(1997)8月8日

(33)優先権主張国

日本 (J P)

(71)出願人

住友ペークライト株式会社
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者

真壁 裕明
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ペークライト株式会社内

(72)発明者

竹田 直滋
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ペークライト株式会社内

(72)発明者

吾場 敏夫
東京都品川区京品川2丁目5番8号 住友
ペークライト株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

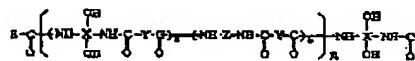
(57)【要約】

【課題】 高感度で高成膜率のパターンを得ることができ、かつ封止樹脂との密着性に優れたポジ型感光性樹脂を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で示されるポリアミド

(A) 1~0重量部と感光性ジアゾキノン化合物(B)
1~1.0重量部と一般式(2)で表されるフェノール
化合物(C) 1~3.0重量部とからなることを特徴とする
ポジ型感光性樹脂組成物。

【化1】



式中 X:4級の環状化合物基

Y:2級の環状化合物基

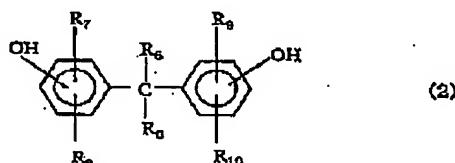
Z:—R₄—R₅—O—N(R₆)—R₄, R₅:2級のアルキル基, R₆:1級のアリル基E:アリール基又はアルキル基を有する
2級の環状化合物基

n:1~50, m:1~300セント

t:0~100, D:セント

n=2~600

【化2】



(式中、R₇, R₈は水素原子またはアルキル基を表し、
R₇, R₈, R₉, R₁₀はそれぞれ水素原子、ハログン原子、水酸基、
アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれ
た1つを示す)

(2)

特開平11-109620

2

【特許請求の範囲】

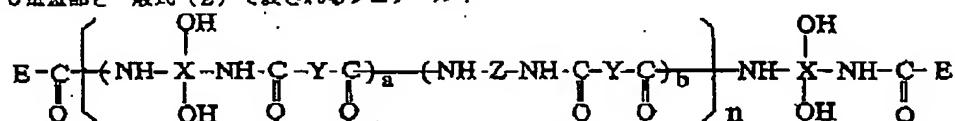
【請求項1】 一般式(1)で示されるポリアミド

(A) 100重量部と感光性ジアゾキノン化合物(B)

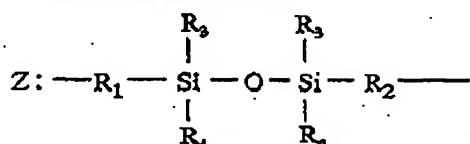
1~100重量部と一般式(2)で示されるフェノール*

*化合物(C) 1~30重量部とからなることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【化1】

式中 X:4価の環式化合物基
Y:2価の環式化合物基

(1)

(R₁, R₂:2価の有機基、R₃, R₄:1価の有機基)E:アルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個を有する
脂肪族又は環式化合物基

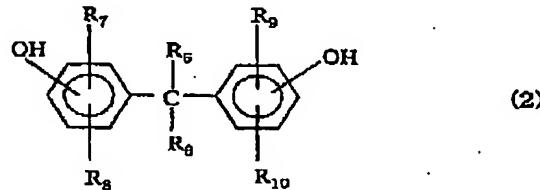
a, b はモル分率を示し、a+b=100モル%

a=60.0~100.0モル%

b=0~40.0モル%

n=2~500

【化2】



(2)

(式中、R₅, R₆は水素原子またはアルキル基を表し、R₇, R₈, R₉, R₁₀はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、

アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれ

た1つを示す)

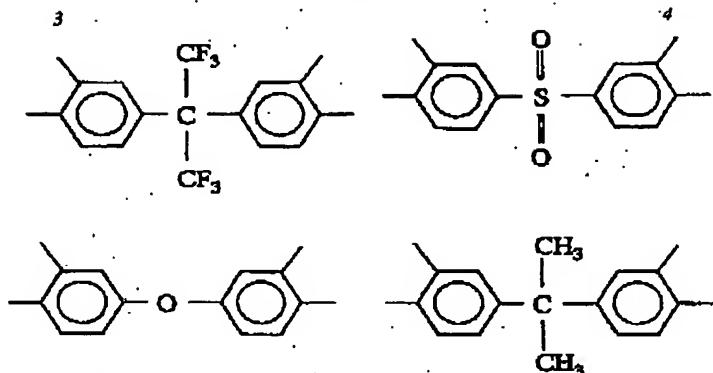
【請求項2】 一般式(1)のポリアミドにおけるX
が、下記より選ばれてなる請求項1記載のポジ型感光性

樹脂組成物。

【化3】

特開平11-109620

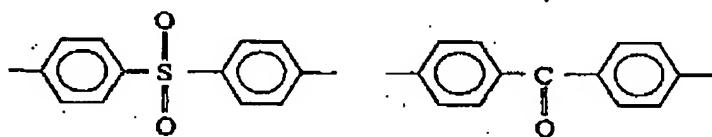
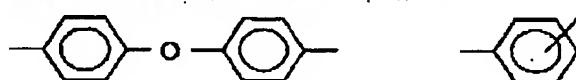
(3)



【請求項3】 一般式(1)のポリアミドにおけるY
が、下記より選ばれてなる請求項1又は2記載のポジ型*

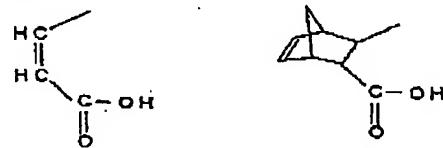
*感光性樹脂組成物。

【化4】



【請求項4】 一般式(1)のポリアミドにおけるE
が、下記より選ばれてなる請求項1、2又は3記載のポ
ジ型感光性樹脂組成物。

【化5】



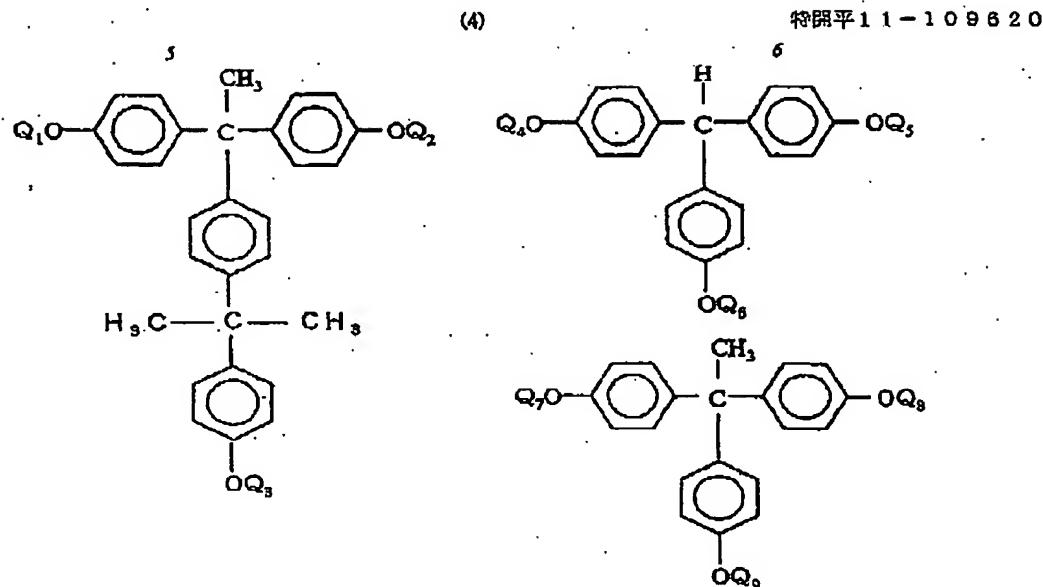
【請求項5】 一般式(1)で示されるポリアミドが、
(ア) 重合平均分子量5000~17000、 M_w/M_n
で求められる分子量分布が1~2であるポリアミドと

(イ) 重合平均分子量30000~70000、分子量
分布2~4であるポリアミドとの混合物であることを特
徴とする請求項1、2、3又は4記載のポジ型感光性樹
脂組成物。

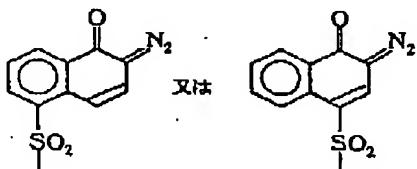
30 【請求項6】 一般式(1)で示されるポリアミド成分
において、低分子量成分である(ア)成分が全体の20
~70重量%含まれていることを特徴とする請求項5記
載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項7】 感光性ジアゾキノン化合物(B)が、下
記より選ばれてなる請求項1記載のポジ型感光性樹脂組
成物。

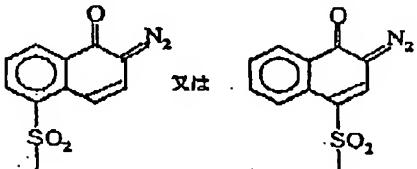
【化6】



(式中 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 、 Q_5 、 Q_6 、 Q_7 、 Q_8 、 Q_9 は水素原子又は



を意味し、 $Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5, Q_6, Q_7, Q_8, Q_9$ の少なくとも1つは、



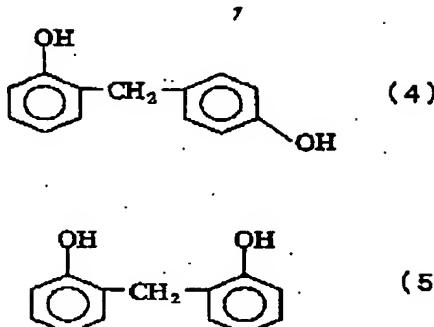
を意味する。)

【請求項8】 フェノール化合物(C)が、一般式
(3)で表されるフェノール化合物である請求項1記載のポジ型感光性樹脂組成物。
40 【化7】



【請求項9】 フェノール化合物(C)が、一般式(4)又は(5)で表される化合物であり、単独又は混合物の形で、フェノール化合物(C)全体の50重量%以上を含む請求項1又は8記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【158】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高感度で高残膜率のパターンを得ることができ、かつ封止樹脂との密着性*の

(5)

特開平11-109620

8

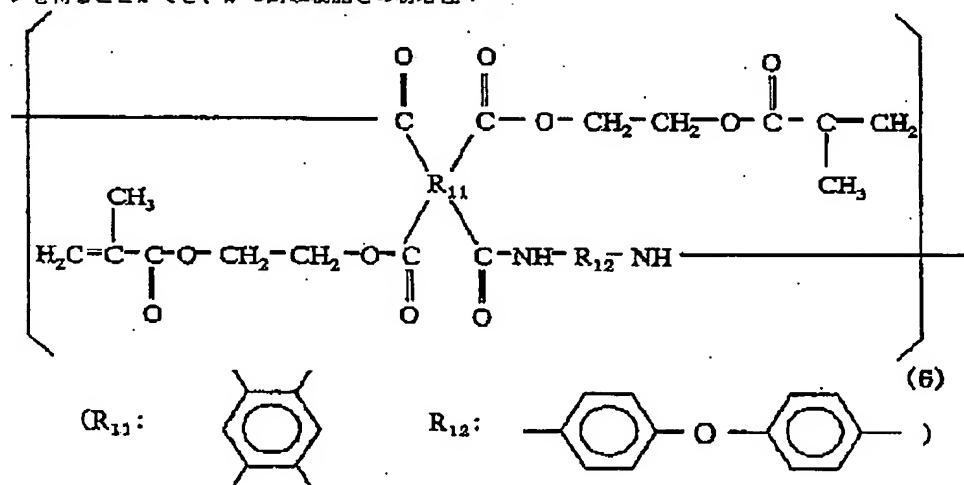
*に侵れたポジ型感光性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜には耐熱性が優れ、又卓越した電気特性、機械特性等を有するポリイミド樹脂が用いられているが、近年半導体素子の高集積化、大型化、パッケージの薄型化、小型化、半田リフローによる表面実装への移行等により耐熱サイクル性、耐熱ショック性等の著しい向上の要求があり、更に高性能の樹脂が必要とされるようになってきた。一方、ポリイミド樹脂自身に感光性を付与する技術が最近注目を集めてきており、例えば下記式(6)に示される感光性ポリイミド樹脂が挙げられる。

【0003】

【化9】



【0004】これを用いるとパターン作成工程の一部が簡略化でき、工程短縮および歩留まり向上の効果はあるが、現像の際にN-メチル-2-ピロリドン等の溶剤が必要となるため、安全性、取扱い性に問題がある。

【0005】そこで最近、アルカリ水溶液で現像ができるポジ型の感光性樹脂が開発されている。例えば、特公平1-46862号公報においてはポリベンゾオキサンール前駆体とジアソキノン化合物より構成されるポジ型感光性樹脂が示されている。これは高い耐熱性、優れた電気特性、微細加工性を有し、ウェハーコート用のみならず層間絶縁用樹脂としての可能性も有している。このポジ型の感光性樹脂の現像メカニズムは、未露光部のジアソキノン化合物はアルカリ水溶液に不溶であるが、露光することによりジアソキノン化合物が化学変化を起こし、アルカリ水溶液に可溶となる。この露光部と未露光部との溶解性の差を利用して、露光部を溶解除去することにより未露光部のみの塗膜パターンの作成が可能となるものである。

【0006】これら感光性樹脂を実際に使用する場合、特に重要なのは感光性樹脂の感度である。低感度であると、露光時間が長くなりスループットが低下する。そこで感光性樹脂の感度を向上させようとして、例えばベース樹脂の分子量を単に小さくしただけでは、現像時に未露光部の膜減りが大きくなるために、必要とされる膜厚が得られなかったり、パターン形状が崩れるといった問題が生じる。またこの様な処置をとった場合、熱により脱水閉環させた硬化膜の機械的特性も著しく低下するという不具合も起こる。この様なことから、上記特性を満足しながら高感度である感光性樹脂の開発が強く望まれている。

【0007】又このような感光性樹脂を半導体素子の表面保護膜として用いた場合、特に問題となるのは後工程でその上に成形されるパッケージ用封止樹脂との密着性である。これらは主に層間絶縁用として永久保護膜となって回路素子と封止樹脂との間に存在することになるため、密着性が悪いとその界面で剥離が発生し、半導体パ

(6)

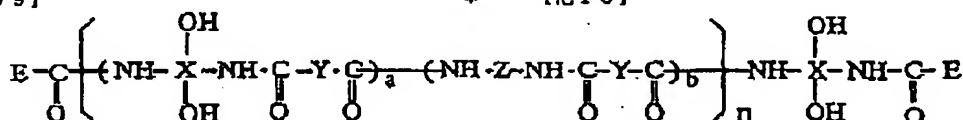
特開平11-109620

シケージがクラックしたり、そのクラックに水が進入し半導体の電気的不良を発生したりする。

【0008】

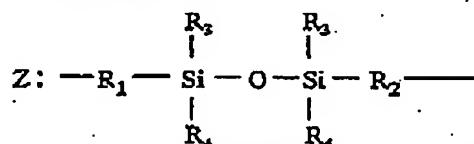
【発明が解決しようとする課題】本発明は、高感度で高感度率のパターンを得ることができ、かつ封止樹脂との密着性に優れたポジ型感光性樹脂を提供することを目的とする。

【0009】



式中X:4価の環式化合物基
Y:2価の環式化合物基

(1)



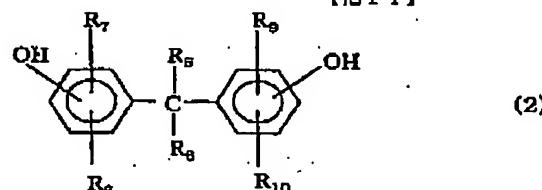
(R₁, R₂:2価の有機基、R₃, R₄:1価の有機基)

E:アルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個を有する脂肪族又は環式化合物基

a, bはモル分率を示し、a+b=100モル%
a=60.0~100.0モル%
b=0~40.0モル%
n=2~500

【0011】

【化11】



(式中、R₅, R₆は水素原子またはアルキル基を表し、R₇, R₈, R₉, R₁₀はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを示す)

【0012】式(1)のポリアミドは、Xの構造を有するビスアミノフェノールとYの構造を有するジカルボン酸と、更にEの構造を有する酸無水物からなり、このポリアミドを約300~400°Cで加熱すると脱水閉環

し、ポリベンゾオキソールという耐熱性樹脂に変化する。本発明のポリアミド(1)のXは、例えば、

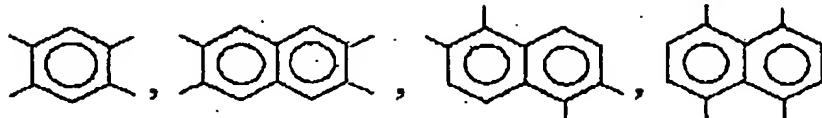
【0013】

【化12】

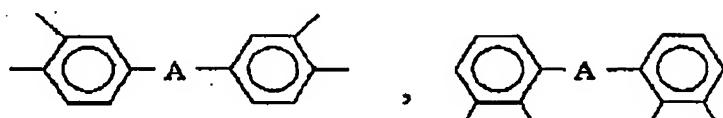
(7)

特開平11-109620

11



12

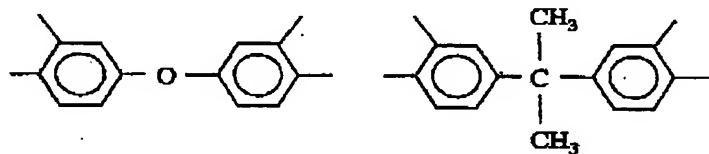
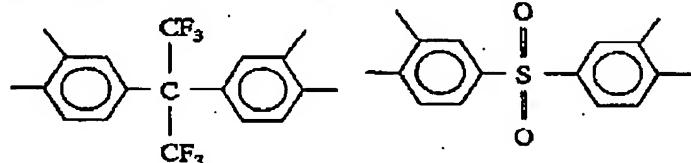


(式中A: —CH₂—, —C(CH₃)₂—, —O—, —S—, —SO₂—, —CO—,
—NHCO—, —C(CF₃)₂—)

【0014】等であるがこれらに限定されるものではない。これらの中で特に好ましいものとしては、

* 【0016】

* 【化13】



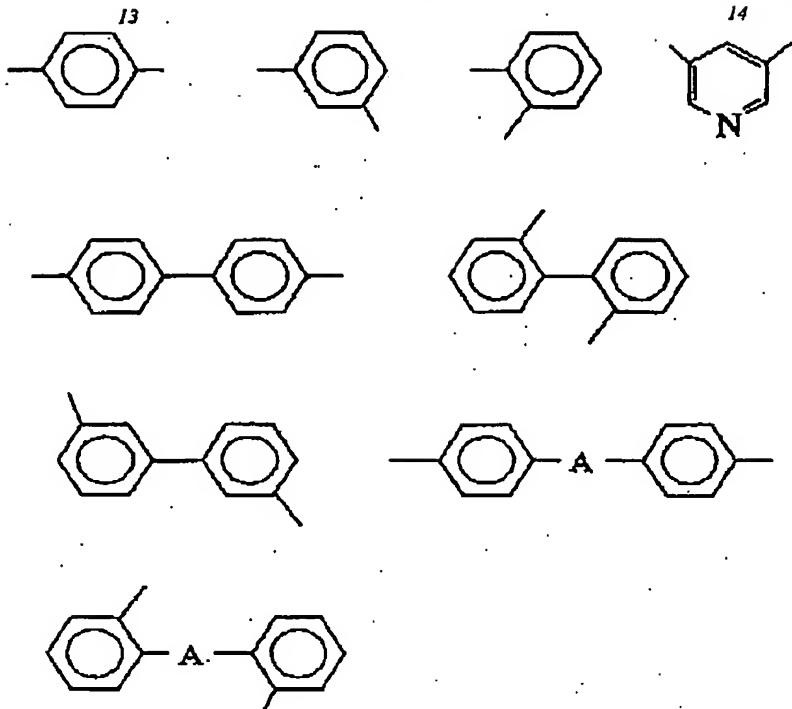
【0016】より選ばれるものである。又式(1)のY
は、例えば、

【0017】

【化14】

(8)

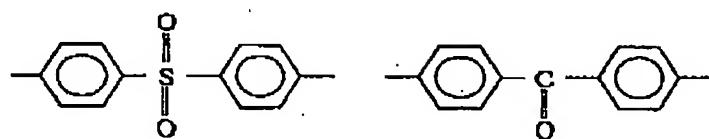
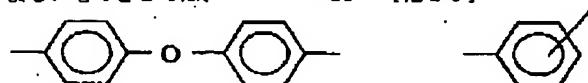
特開平11-109620



(式中A: $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$,
 $-\text{NHCO}-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$)

【0018】等であるがこれらに限定されるものではな
 ハ。これらの中で特に好みしいものとしては、 * 【0019】

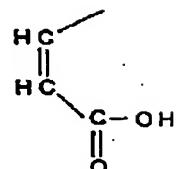
*30 【化15】



【0020】より選ばれるものである。又式(1)のE
 は、例えば、

【0021】
 【化16】

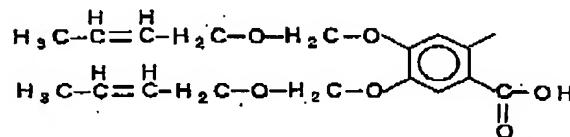
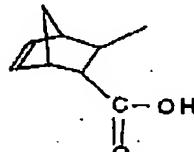
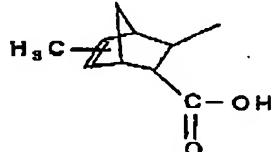
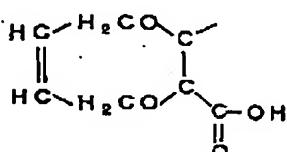
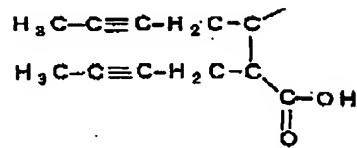
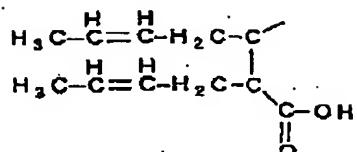
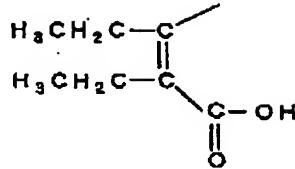
15



(9)

特開平11-109620

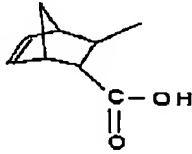
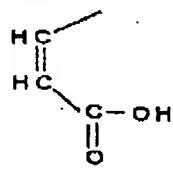
16



【0022】等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中で特に好ましいものとしては、

【0023】

【化17】

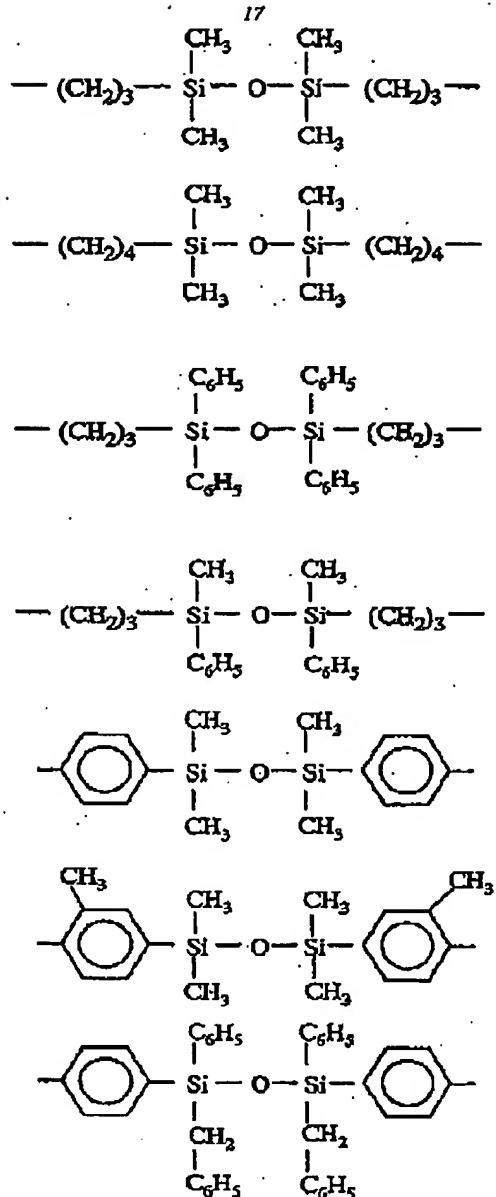


40

【0024】より述べられるものである。本発明はYの構造を有するジカルボン酸誘導体とXの構造を有するビスアミノフェノールを反応させてポリアミドを合成した後、式(1)のEに示すアルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個有する酸無水物を用いて末端のアミノ基をキャップするものである。更に、式(1)の乙は、例えば

【0025】

【化18】



(10)

特開平11-109620

18

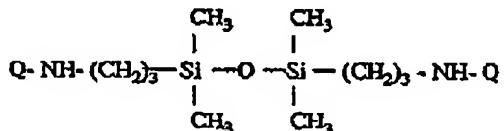
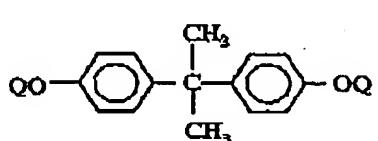
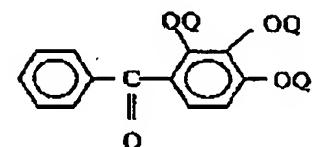
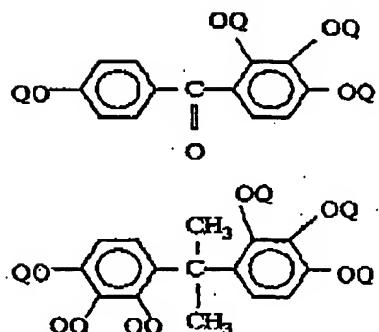
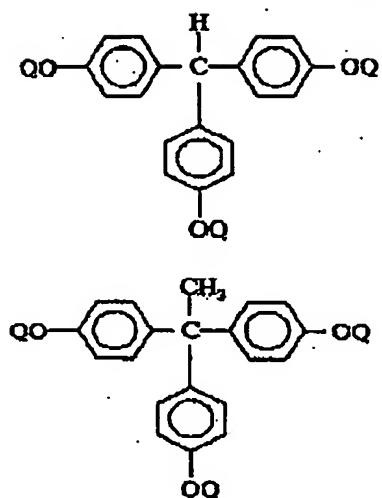
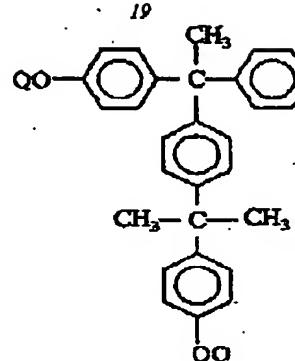
【0026】等であるがこれらに限定されるものではない。式(1)の乙は、例えば、シリコンウェハーのような基板に対して、特に優れた密着性が必要な場合に用いるが、その使用割合bは最大40.0モル%までである。40.0モル%を越えると樹脂の溶解性が極めて低下し、現像後のパターン底部に樹脂の残り(スカム)が発生し、パターン加工ができない。なお、これらX、Y、E、Zの使用にあたっては、それぞれ1種類であっても2種類以上の混合物であっても構わない。

- 10 【0027】本発明のポジ型感光性樹脂において、高感度を目的とする場合、式(1)のポリアミド成分が、重均分子量5000~17000、 M_w/M_n で求められる分子量分布が1~2であるポリアミド成分と、重均分子量30000~70000、分子量分布2~4であるポリアミド成分との混合物であり、その全体量の内、低分子量成分が全体の20~70重量%含まれていることが必要である。この様な分子量が異なるポリアミドは、合成する際のビスマイノフェノールとジカルボン酸誘導体の仕込みモル比を変えることによって容易に得ることが出来る。該ポリアミドについて、重量平均分子量5000以下のポリマーを合成することは困難であり、また重均分子量70000以上のポリマーを使用した際には、現像後にスカムが発生して好ましくない。低分子量成分がポリアミド成分全体量の20重量%未満の場合には高感度の効果が小さくなり、70重量%を越えた場合は、未露光部の現像時における陥滅り量が多くなるためパターン形状が悪化するだけでなく、熟硬化させた後の膜の機械的特性も低下するので好ましくない。
- 20 【0028】本発明で用いる感光性ジアゾキノン化合物は、1,2-ベンズキノンジアジドあるいは1,2-ナフトキノンジアジド構造を有する化合物であり、米国特許明細書第2,772,972号、第2,797,213号、第3,669,658号により公知の物質である。例えば、下記のものが挙げられるがこれらに限定されるものではない。
- 30 【0029】
【化19】

(11)

特開平11-109620

20



[0030]

[(E20)]

(12)

特開平11-109620

22

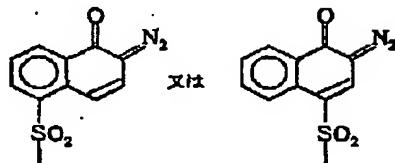
【0031】これらの中で特に高感度、高残膜率の点から好ましいものとしては下記のものが挙げられる。

【0032】

【化21】

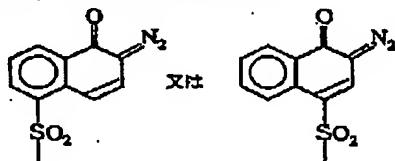
21

(式中Qは水素原子又は



を意味し、Qの少なくとも1つは、

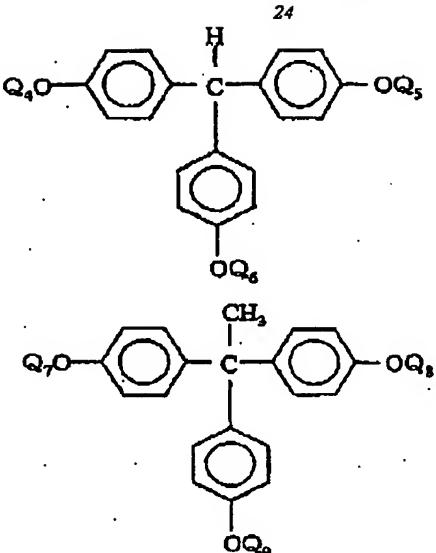
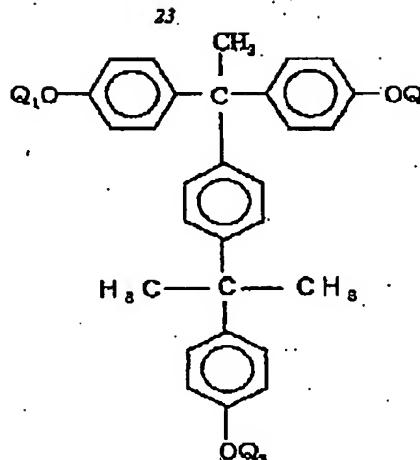
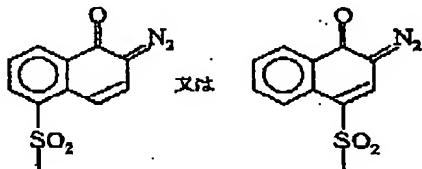
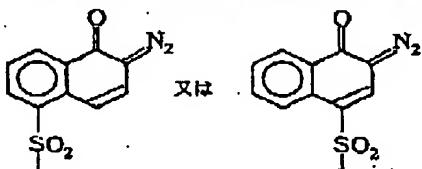
10



を意味する。)

(13)

特開平11-109620

(式中Q₁、Q₂、Q₃、Q₄、Q₅、Q₆、Q₇、Q₈、Q₉は水素原子又はを意味し、Q₁、Q₂、Q₃、Q₄、Q₅、Q₆、Q₇、Q₈、Q₉の少なくとも1つは、

を意味する。)

【0033】感光性ジアゾキノン化合物（B）のポリアミド（A）への配合量は、ポリアミド100重量部に対して1～100重量部である。配合量が1重量部未満だと樹脂のバーニング性が不良となり、逆に100重量部を越えると感度が大幅に低下するだけでなく、封止樹脂との密着性やフィルムの引っ張り伸び率が著しく低下する。

【0034】本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、必要により感光特性を高めるためにジヒドロピリジン誘導体を加えることができる。ジヒドロピリジン誘導体としては、例えば2, 6-ジメチル-3, 5-ジアセチル-

4-（2' -ニトロフェニル）-1, 4-ジヒドロピリジン、4-（2' -ニトロフェニル）-2, 6-ジメチル-3, 5-ジカルボエトキシ-1, 4-ジヒドロピリジン、4-（2', 4' -ジニトロフェニル）-2, 6-ジメチル-3, 5-ジカルボメトキシ-1, 4-ジヒドロピリジン等を挙げることができる。

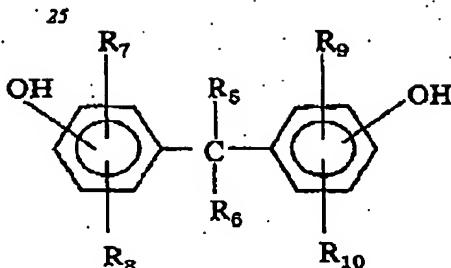
【0035】本発明のポジ型感光性樹脂組成物においては更に一般式（2）で示されるフェノール化合物を含有させることが重要である。

【0036】

【化22】

(14)

特開平11-109620



(2)

(式中、R₅、R₆は水素原子またはアルキル基を表し、

R₇、R₈、R₉、R₁₀はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、

アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれ

た1つを示す)

【0037】フェノール化合物類をポジ型レジスト組成物に添加する技術としては、例えば、特開平3-200251号公報、特開平3-200252号公報、特開平3-200253号公報、特開平3-200254号公報、特開平4-1850号公報、特開平4-11260号公報、特開平4-12356号公報、特開平4-12357号公報に示されている。しかし、これらに示されているようなフェノール化合物は、本発明におけるポリアミドをベース樹脂としたポジ型感光性樹脂に用いても感度向上の効果は小さい。

【0038】しかし、本発明における一般式(2)で表されるフェノール化合物を用いた場合、露光部における

溶解速度が増して感度が向上する。また単にベース樹脂の分子量を小さくして感度を上げた場合に見られるような未露光部の膜減りも非常に小さい。また本発明において、一般式(2)で表されるフェノール化合物を添加することによる新たな特性として、対応樹脂との密着性が向上したポジ型感光性樹脂組成物が得られるということを見いだした。

【0039】一般式(2)に示されるフェノール化合物としては下記のものを挙げることが出来るがこれらに限定されない。

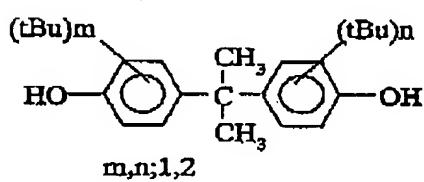
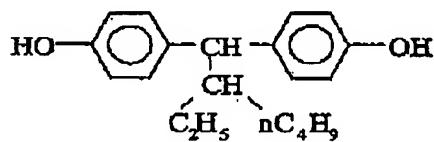
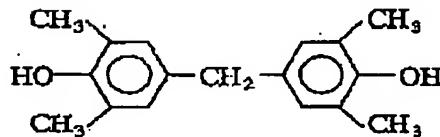
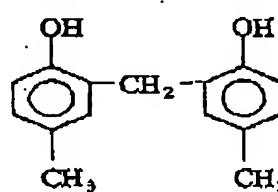
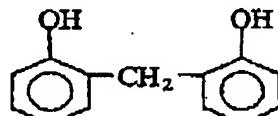
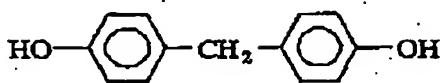
【0040】

【化23】

(15)

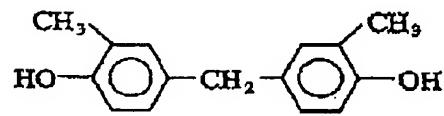
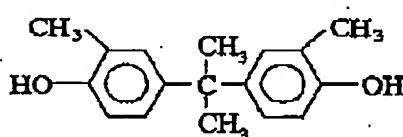
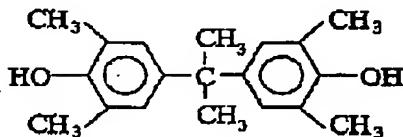
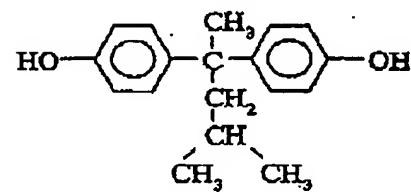
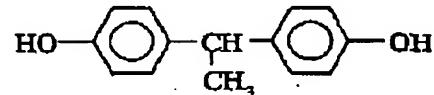
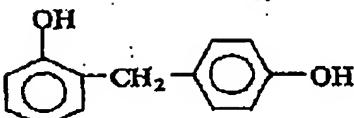
特開平11-109620

27



(15)

28



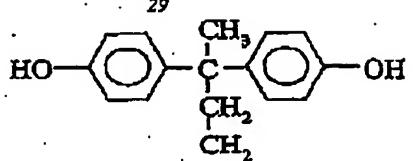
[Q041]

[化24]

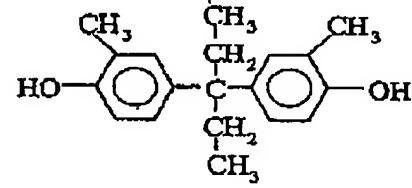
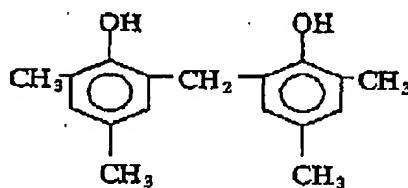
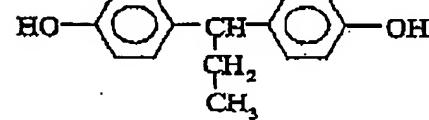
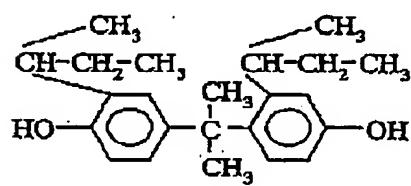
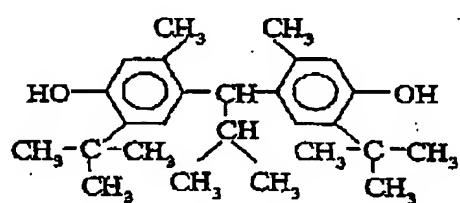
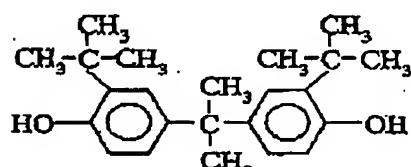
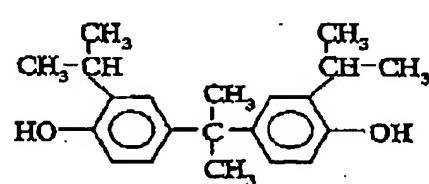
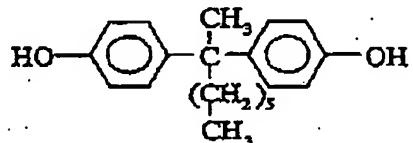
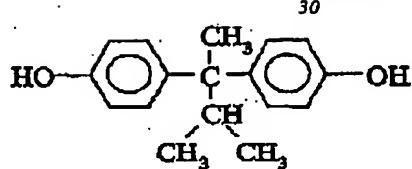
(16)

特開平11-109620

29



30

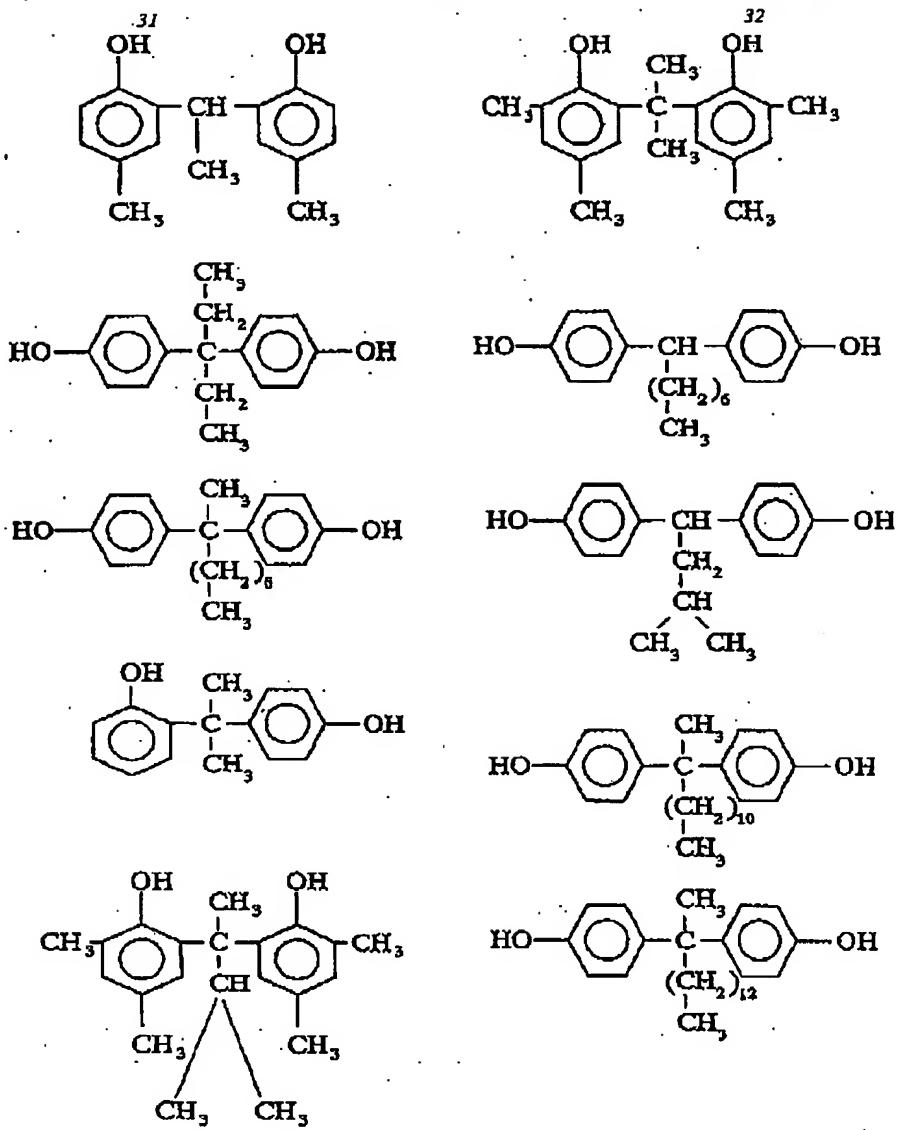


[0042]

[化25]

(17)

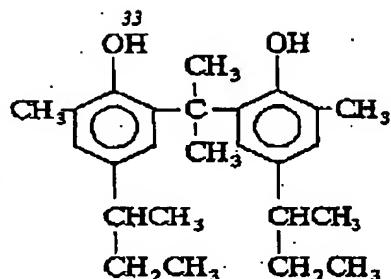
特開平11-109620



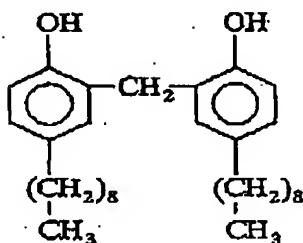
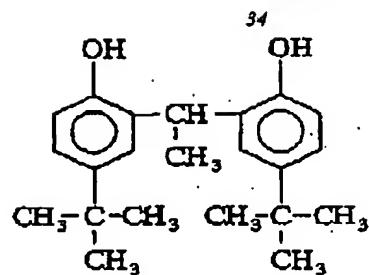
[0043]

[化26]

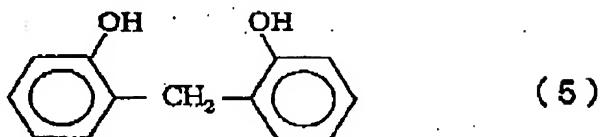
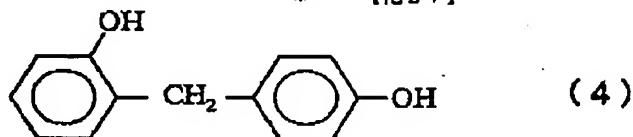
(18)



特開平11-109620



【0044】これらの中で、特に感度および残膜率の点 20 * 【0045】
で好みいものとしては、 * 【化27】



【0046】であり、一般式(4)又は(5)で表される化合物は単独、または混合物の形で全フェノール化合物(C)中に50重量%以上含まれるものである。フェノール化合物(C)の添加量は、一般式(1)で示されるポリアミド100重量部に対して1~30重量部が好みい。フェノール化合物の添加量が30重量部より多いと、現像時に著しい残膜率の低下が起こったり、冷凍保存中において析出が起こり実用性に欠ける。添加量が1重量部未満では、封止樹脂との密着性が低下するばかりか感度向上の効果が得られない。

【0047】本発明におけるポジ型感光性樹脂組成物には、必要によりレバーリング剤、シランカップリング剤等の添加剤を添加することができる。本発明においてはこれらの成分を溶剤に溶解し、ワニス状にして使用する。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチル

スルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1,3-ブチレングリコールアセテート、1,3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、ビルピン酸メチル、ビルピン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネット等が挙げられ、単独でも混合して用いてよい。

【0048】本発明のポジ型感光性樹脂組成物の使用方法は、まず該組成物を適当な支持体、例えば、シリコンウェバー、セラミック基板、アルミニ基板等に塗布する。塗布量は、半導体装置の場合、硬化後の最終膜厚が0.1~20 μmになるよう塗布する。膜厚が0.1 μm以

(19)

特開平11-109620

35

下であると、半導体素子の保護表面膜としての機能を十分に発揮することが困難となり、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上であると、微細な加工パターンを得ることが困難となるばかりでなく、加工に時間がかかりスループットが低下する。塗布方法としては、スピナーを用いた回転塗布、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等がある。

【0049】次に、 $60\sim130^\circ\text{C}$ でブリペークして塗膜を乾燥後、所望のパターン形状に化学線を照射する。化学線としては、X線、電子線、紫外線、可視光線等が使用できるが、 $200\sim500\text{ nm}$ の波長のものが好ましい。次に照射部を現像液で溶解除去することによりレリーフパターンを得る。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブロピルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩等のアルカリ類の水溶液、及びこれにメタノール、エタノールのごときアルコール類等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を好適に使用することができる。現像方法としては、スプレー、バドル、浸漬、超音波等の方式が可能である。

【0050】次に、現像によって形成したレリーフパターンをリーンスする。リーンス液としては、蒸留水を使用する。次に加热処理を行い、オキサゾール環を形成し、耐熱性に富む最終パターンを得る。本発明によるポジ型感光性樹脂組成物は、半導体用途のみならず、多層回路の層間絶縁やフレキシブル基板のカバーヨート、ソルダーレジスト膜や液晶配向膜等としても有用である。

【0051】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

《実施例1》

*ポリアミドの合成

ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸1モルと1-ヒドロキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール2モルとを反応させて得られたジカルボン酸誘導体372.4g (0. 93モル) とヘキサフルオロー-2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ブロバン366. 3g (1. 0モル) とを振度計、搅拌機、原料投入口、乾燥室ガス導入管を備えた4つのセパラブルフラスコに入れ、N-メチル-2-ピロリドン3000gを加えて溶解させた。その後オイルバスを用いて 75°C にて12時間反応させた。

【0052】次にN-メチル-2-ピロリドン500g

(19) 36

に溶解させた5-ノルボルネー-2, 3-ジカルボン酸無水物32. 8g (0. 2モル) を加え、更に12時間搅拌して反応を終了した。反応混合物をろ過した後、反応混合物を水/メタノール=3/1の溶液に投入、沈殿物を滤集し水で充分洗浄した後、真空下で乾燥し、目的のポリアミド(A-1)を得た。A-1の重合平均分子量は40200、分子量分布は2. 30だった。今度はジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸1モルと1-ヒドロキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール2モルとを反応させて得られたジカルボン酸誘導体の仕込量を328. 4g (0. 82モル) にして同様に合成を行い、重合平均分子量10600、分子量分布1. 40のポリアミド(A-2)を得た。

【0053】*ポジ型感光性樹脂組成物の作製

合成したポリアミド(A-1)45g、ポリアミド(A-2)を55g、下記式の構造を有する感光性ジアゾキノン化合物(Q-1)25g、下記式の構造を有するフェノール化合物(P-1)15gをN-メチル-2-ピロリドン200gに溶解した後、 $0. 2\text{ }\mu\text{m}$ のテフロンフィルターで滤過し感光性樹脂組成物を得た。

【0054】*特性評価

このポジ型感光性樹脂組成物をシリコンウェハー上にスピンドルを用いて塗布した後、ホットプレートにて 120°C で4分乾燥し、膜厚約 $3\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜を得た。この塗膜にg線ステッパー露光機NSR-1505G3A(ニコン(株)製)によりレチクルを通して 50 mJ/cm^2 から 10 mJ/cm^2 ずつ増やして 540 mJ/cm^2 まで露光を行った。次に $1. 40\%$ のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に60秒浸漬することによって露光部を溶解除去した後、純水で30秒間リーンスした。その結果、露光量 180 mJ/cm^2 で照射した部分よりパターンが成形されており、パターン底部にスカムが無いことが確認できた(感度は 180 mJ/cm^2)。この時の残膜率(現像後の膜厚/現像前の膜厚×100)は92. 0%と非常に高い値を示した。

【0055】また、別にポジ型感光性樹脂組成物を同様に2枚のシリコンウェハー上に塗布し、ブリペークした後、オープン中30分/ 150°C 、30分/ 250°C 、30分/ 350°C の順で加热、樹脂を硬化させた後、1枚はこの硬化膜の上に半導体封止用エポキシ樹脂組成物(住友ベークライト(株)製、EME-6300H)を $2\times2\times2\text{ mm}$ (横×縦×高さ)の大きさに成形した。テンションを用いて、ポリベンゾオキサゾール樹脂硬化膜上に成形した封止用エポキシ樹脂組成物の剪断強度を測定した結果、 $3. 6\text{ kg/mm}^2$ であった。然りの1枚は $1. 0\text{ mm}$ 幅になる様にダイシングを行い、2%フッ化水素水溶液に浸漬することによりシリコンウェハーから剥離したフィルムを水で十分洗浄して乾燥した。このフィルムをテンションで引っ張り強度を測定したところ $0. 5\text{ kg/mm}^2$ という高い値を得た。

(20)

特開平11-109620

37

【0056】《実施例2》実施例1におけるヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン366. 3g (1. 0モル)を3, 3' -ジアミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルボン280. 3g (1. 0モル)に替えて、一般式(1)で示される、Xが下記式X-2、Yが下記式Y-1で、a=100、b=0からなるポリアミドを合成した。実施例1におけるジカルボン酸誘導体が0. 93モルの時に得られたポリアミド(A-3)の質量平均分子量は39000、分子量分布は2. 25で、同様に0. 82モルの時に得られたポリアミド(A-4)の質量平均分子量は9300、分子量分布は1. 32だった。更に各成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

【0057】《実施例3》実施例1におけるジカルボン酸誘導体合成において、ジフェニルエーテル-4, 4' -ジカルボン酸1モルの替わりに4, 4' -ベンゾフエノンジカルボン酸1モルを、またヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン366. 3g (1モル)の替わりに3, 3' -ジアミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル232. 2g (1モル)を用いて、一般式(1)で示され、Xが下記式X-3、Yが下記式Y-2で、a=100、b=0からなるポリアミドを合成した。4, 4' -ベンゾフエノンジカルボン酸を用いたジカルボン酸誘導体が0. 93モルの時に得られたポリアミド(A-5)の質量平均分子量は35000、分子量分布は2. 17で、同様に0. 82モルの時に得られたポリアミド(A-6)の質量平均分子量は8900、分子量分布は1. 30だった。ポジ型感光性樹脂組成物を作製するときのA-5とA-6の重量はそれぞれ50gずつとした。更に各成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

【0058】《実施例4》実施例1におけるポリアミドの合成において、ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを348. 0g (0. 95モル)に減らし、替わりに1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン12. 4g (0. 05モル)を加え、一般式(1)で示され、Xが下記式X-1、Yが下記式Y-1、Zが下記式Z-1で、a=95、b=5からなるポリアミドを合成した。ジフェニルエーテル-4, 4' -ジカルボン酸を用いたジカルボン酸誘導体が0. 93モルの時に得られたポリアミド(A-7)の質量平均分子量は41300、分子量分布は2. 33で、同様に0. 82モルの時に得られたポリアミド(A-8)の質量平均分子量は12000、分子量分布は1. 42だった。ポジ型感光性樹脂組成物を作製するときのA-7とA-8の重量はそれぞれ42g、58gとした。その他は実施例1と同様の評価を行った。

38

【0059】《実施例5》実施例1におけるジフェニルエーテル-4, 4' -ジカルボン酸を用いたジカルボン酸誘導体の仕込み量をそれぞれ380. 4g (0. 95モル)、338. 4g (0. 84モル)に変更し、一般式(1)で示され、Xが下記式X-1、Yが下記式Y-1で、a=100、b=0からなるポリアミドを合成した。ジカルボン酸誘導体が0. 95モルの時に得られたポリアミド(A-9)の質量平均分子量は59000、分子量分布は3. 06で、同様に0. 84モルの時に得られたポリアミド(A-10)の質量平均分子量は15800、分子量分布は1. 56だった。ポジ型感光性樹脂組成物を作製するときのA-9とA-10の重量はそれぞれ40g、60gとした。更に各成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

【0060】《実施例6》実施例1におけるジアゾキノン化合物(Q-1)を下記式(Q-2)に替えて、更に各成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

【実施例7】実施例1におけるフェノール化合物(P-1)を下記式(P-2)に替えて、更に各成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

【実施例8】実施例1におけるフェノール化合物(P-1)の添加量を5gに変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

【0061】《比較例1》実施例1において、ポリアミド(A-2)を合成する際のジカルボン酸誘導体の仕込みモル量を0. 82モルから0. 91モルに変更し、質量平均分子量25000、分子量分布1. 89のポリアミド(A-11)を得た。更に各成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

【比較例2】実施例1において、ポリアミド(A-1)を合成する際のジカルボン酸誘導体の仕込みモル量を0. 93モルから0. 96モルに変更し、質量平均分子量79200、分子量分布3. 42のポリアミド(A-12)を得た。更に各成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

【比較例3】実施例1において、ポリアミド(A-1)を合成する際のジカルボン酸誘導体の仕込みモル量を0. 93モルから0. 90モルに変更し、質量平均分子量22000、分子量分布1. 77のポリアミド(A-13)を得た。更に各成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

【比較例4】実施例2において、ポジ型感光性樹脂組成物を調製するときのA-3とA-4の重量をそれぞれ95g、5gとした。更に各成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

【0062】《比較例5》実施例2において、ポジ型感光性樹脂組成物を調製するときのA-3とA-4の重量を量をそれぞれ10g、90gとした。更に各成分の添

(21)

特開平11-109620

39

加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

《比較例6》実施例1において、フェノール化合物(P-1)の添加量を0gに変更した他は実施例1と同様の評価を行った。

《比較例7》実施例1において、フェノール化合物(P-1)の添加量を0.5gに変更し、更に各成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

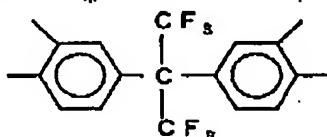
40

*《比較例8》実施例1において、フェノール化合物(P-1)の添加量を60gに変更し、更に各成分の添加量を表1の様に変えた他は実施例1と同様の評価を行った。

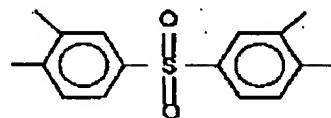
以上実施例1~8、比較例1~8の評価結果を表2に示す。

【0063】

【化28】

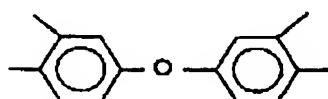


X-1 :

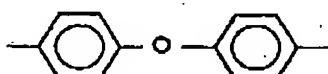


X-2 :

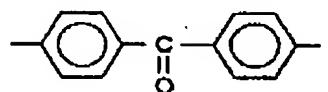
X-3 :



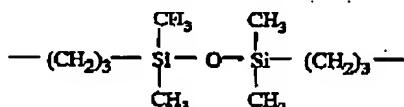
Y-1 :



Y-2 :



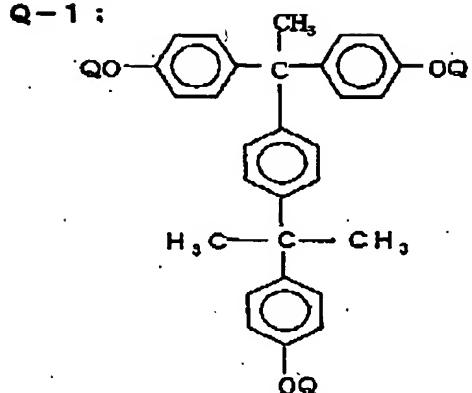
Z-1 :



【0064】

【化29】

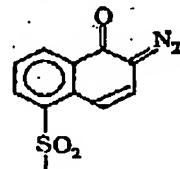
(22)

Q-1 :
41

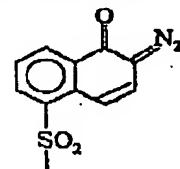
特開平11-109820

42

(式中Qは水素原子又は

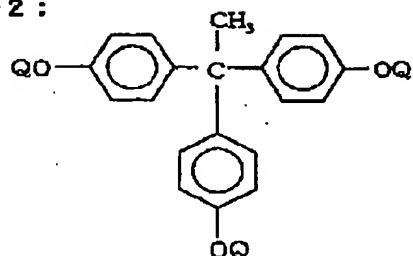


を示し、Q全体の内70%が

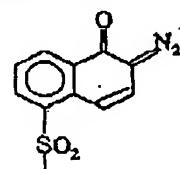


である。)

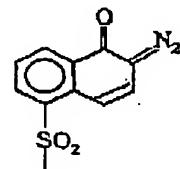
Q-2 :



(式中Qは水素原子又は



を示し、Q全体の内65%が



である。)

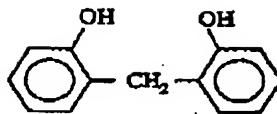
【0085】

【化30】

43

P-1:

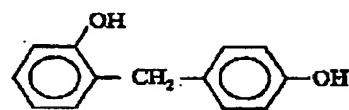
(23)



特開平11-109620

44

P-2:



【0066】

【表1】

表1
ポリアミド
(A)

	アミン	酸	成分	高分子量試成分			低分子量成分			ジアミド 化合物 (B)		ジエーテル 化合物 (C)	
				重量平均 分子量	分子量 分布	添加量 (g)	重量平均 分子量	分子量 分布	添加量 (g)	添加量 (g)	添加量 (g)	添加量 (g)	
実施例1	Y-1	Y-1	A-1	40200	2.30	45	A-2	10600	1.40	65	Q-1 25	P-1 15	
実施例2	Y-2	Y-1	A-3	39000	2.25	45	A-4	9300	1.32	65	Q-1 28	P-1 12	
実施例3	Y-3	Y-2	A-5	35000	2.17	50	A-6	8300	1.30	50	Q-1 23	P-1 10	
実施例4	I-[Z-1] 95.6% 95%	Y-1	A-1	41300	2.33	42	A-3	12000	1.42	53	Q-1 26	P-1 15	
実施例5	Y-1	Y-1	A-3	39000	3.05	40	A-10	15600	1.56	60	Q-1 22	P-1 15	
実施例6	Y-1	Y-1	A-1	40100	2.30	45	A-2	10600	1.40	55	Q-1 38	P-1 20	
実施例7	Y-1	Y-1	A-1	40300	2.30	45	A-2	10600	1.40	55	Q-1 25	P-2 12	
実施例8	Z-1	Y-1	A-1	40200	2.30	45	A-2	10600	1.40	55	Q-1 25	P-1 5	
比較例1	Y-1	Y-1	A-1	40400	2.30	45	A-11	20500	1.85	65	Q-1 30	P-1 15	
比較例2	X-1	Y-1	A-12	79200	2.42	45	A-2	10600	1.40	55	Q-1 20	P-1 20	
比較例3	K-1	Y-1	A-13	24000	1.77	45	A-2	10600	1.40	55	Q-1 25	P-1 10	
比較例4	Y-2	Y-1	A-3	39000	2.25	95	A-4	9300	1.32	5	Q-1 73	P-1 18	
比較例5	K-2	Y-1	A-3	39000	2.25	10	A-4	9300	1.32	90	Q-1 30	P-1 5	
比較例6	K-1	Y-1	A-1	40300	2.30	45	A-2	10600	1.40	55	Q-1 15	P-1 0	
比較例7	Y-1	Y-1	A-1	40100	2.39	40	A-2	10600	1.40	60	Q-1 13	P-1 0.5	
比較例8	X-1	Y-1	A-1	40200	2.30	50	A-2	10600	1.40	60	Q-1 26	P-1 50	

【表2】

(25)

特開平11-109620

47
表2

48

	感度 (mJ/cm ²)	残漬率 (%)	スカム	引張強度 (kg/mm ²)	せん断強度 (kg/mm ²)
実施例1	180	92.0	無し	10.5	3.6
実施例2	170	89.4	無し	9.7	3.8
実施例3	160	88.0	無し	10.0	3.6
実施例4	180	92.4	無し	10.1	3.3
実施例5	170	91.4	無し	10.1	3.4
実施例6	160	89.1	無し	10.6	3.8
実施例7	170	90.2	無し	10.3	3.6
実施例8	200	93.2	無し	10.7	3.0
比較例1	280	93.4	有り	10.6	3.2
比較例2	450	95.3	有り	10.7	3.7
比較例3	170	78.1	無し	8.7	3.3
比較例4	410	95.3	有り	10.2	3.3
比較例5	90	60.5	無し	2.4	2.8
比較例6	270	91.7	無し	10.3	2.4
比較例7	210	90.3	無し	10.0	2.5
比較例8	190	66.9	無し	7.3	2.0

【0068】

【発明の効果】本発明によって、高感度で高残漬率のバ 20 に優れたボジ型感光性樹脂を得ることが出来る。

フロントページの続き

(61) Int. Cl.⁶G 0 3 F 7/037
7/075
H 0 1 L 21/027

識別記号

F I

G 0 3 F 7/037
7/075
H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

(72) 発明者 平野 孝

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ペークライト株式会社内